云 南 植 物 研 究 1989；11（1）：55—59
Acta Botanica Yunnanica

野迎春叶的单萜裂环烯醚甙研究

贺震旦 杨崇仁

（中国科学院昆明植物研究所，昆明）

摘要 从野迎春（*Jasminum mesnyi* Hance）鲜叶中分得三个单萜裂环烯醚甙类成分迎春花素（jasminin）、迎春花甙（jasmoside）和野迎春叶甙（jasmisnyiroside）；其中野迎春叶甙为一新化合物。

关键词 迎春花；单萜裂环烯醚甙；野迎春叶甙；迎春花素；迎春花甙

野迎春（*Jasminum mesnyi* Hance），又名迎春柳、金铃花、云南黄素馨等，为木樨科素馨属植物。分布于云南、贵州和四川的山坡灌丛中。现广为种植，供观赏。全株入药，可清热消炎解毒，治疗支气管炎，腮腺炎，牙痛等，花用于解热利尿，叶治肿毒恶疮和跌打损伤，鲜叶还可灭杀蚊蝇的幼虫[1]。野迎春与迎春花（*J. nudiflorum* Lindl.）十分相似，二者均广泛种植，在许多文献中常将这两种植物混淆。但野迎春为常绿灌木，小叶片较大（长3—5 cm，宽1—2 cm），花冠管较长，一般仅栽培于长江以南地区[2]。我们从野迎春鲜叶中分得一个新的单萜裂环烯醚甙成分野迎春叶甙（jasmisnyiroside）（1），以及已知的迎春花素（jasminin）（2）、迎春花甙（jasmoside）（3）。本文报告野迎春花叶甙的化学结构。

野迎春鲜叶的甲醇提取物，经大孔吸附树脂柱层析分离。50%甲醇洗脱部分再经硅胶柱层析和反相柱层析反复分离纯化得到化合物（1）、（2）和（3）。甲醇洗脱部分经柱层析分离亦得到化合物（2）。（2）和（3）经光谱测定并与已知标准品对照，分别证明为迎春花素（jasminin）和迎春花甙（jasmoside）。

野迎春叶甙（jasmisnyiroside）（1）为白色针状结晶，mp 230—232℃，$[\alpha]_D^{15}$-228.21（C=0.39，MeOH），按元素分析分子式为$C_{26}H_{36}O_{14}$。（1）的^{13}C和^{1}H核磁共振谱与（2）相比较表明二者甙元和糖基部分的结构均相一致（见表1、2），仅甙元酯基的结构有较明显的差异。与（2）相比较，（1）的^{13}C NMR 谱少了δ52.3和δ67.6两个讯号，然而却在δ91.9和δ180.5多出两个碳的讯号，在偏共振去偶谱中，二者均为单峰。δ180.5为羧基的讯号，由于碳10″位上-CH_2OH讯号消失，且碳8″、9″位讯号向高磁场位移，显然该羧基应连接在碳10″上；δ91.9应为连接有含氧基团的碳，其位置可能在1″、2″、3″、5″或者8″位上。在（2）中，7″位上的两质子，由于受到1″位质子的偶合以及自身异氢偶合作用，分别为双二重峰，而（1）的7″位两质子仅分别为偶合常数J=11.0 Hz的二重峰δ 4.68（d）和δ4.03（d），

1988-03-01收稿

显然，在2″位上应连接有一个叔羟基。且由于羟基的位移效应，使3″和1″位碳的化学位移向低磁场位移2.5—3.2 ppm。据此，（1）的化学结构得以证明。

Glu = -D-glucopyranosyl

1. R^1 = OH, R^2 = COOH ; 2. R^1 = H, R^2 = CH_2OH

3. R^1 = H, R^2 = A

实 验 部 分

熔点用显微熔点仪WC－1测定（未经校对）。比旋度用J-20C旋光光谱仪测定。紫外光谱用UV-210A型紫外光谱仪测定。红外光谱用IR-450型红外光谱仪测定；核磁共振谱分别用WH-90，WH-400型核磁共振仪测定。质谱用Finnigan-4510型质谱仪测定。柱层析用D-101大孔吸附树脂（天津制胶厂），硅胶（100—200目）为青岛海洋化工厂出品。反相柱层析用Rp-8 Lobar column层析柱（Merck），含水甲醇洗脱。硅胶薄层层析用高效硅胶G板（HPTLC, silica gel），展开剂为$CHCl_3$：MeOH（9：1）反相薄层层析用HPTLC Rp-8（Merck）薄层层析板，含水甲醇展开。

昆明植物园栽培的野迎春（*Jasminum mesnyi* Hance）鲜叶用甲醇回流提取，提取液减压浓缩后，混悬于水中，用D-101大孔吸附树脂柱层析分离，得H_2O、30% MeOH、50% MeOH、70% MeOH、MeOH等洗脱部分。50% MeOH洗脱部分经硅胶（100—200目）柱层析分离，用氯仿甲醇混合溶液梯度洗脱，在9：1洗脱部分，得到（1）；在8：2洗脱部分，得到（2）；在7：3洗脱部分，得到（3）。分别经反相柱层析纯化，甲醇-水（6：4）洗脱得到化合物（1）、（2）、（3）。从大孔吸附树脂柱层析的甲醇洗脱部分亦分离得到化合物（2）。

（1）以含水甲醇结晶，为无色针状结晶，mp 230—232℃，$[\alpha]_D^{15}$—228.21（C=0.39，MeOH），$C_{26}H_{36}O_{14}$，元素分析（%）计算值：C 54.55，H 6.29；实验值：C 55.1，H 6.27。UV λ_{max}(EtOH)（log ε）：204 nm（3.93），237—238（3.98）；nm IR ν_{max}（KBr）：3400，2950，2860，1720，1625，1200，760 cm^{-1}；^1H NMR和^{13}C NMR数据分别见表1、2。

（2）以乙酸乙酯结晶，为无色针状结晶，mp 164—165℃，$[\alpha]_D^{15}$—230.96（C

=0.52, MeOH), $C_{26}H_{38}O_{12}$, 元素分析（%），计算值：C 57.56, H 7.01; 实验值：C 56.58, H 7.24。UV λ_{max} (EtOH) (log ε)：200 (2.72)，239.5 (3.09) nm; IR ν_{max} (KBr)：3400, 3955, 1700, 1625, 1340, 1280, 1200, 1070, 900, 825 cm^{-1}; MS m/z: 542 (M^{+})，363 (542—$C_6H_{11}O_6$)，186, 185, 152, 151, 152, 135, 95 (基峰)。^{1}H NMR和^{13}C NMR数据见表 1 、 2 。以上光谱数据与文献报道的jasminin一致[3, 4]。与已知jasminin对照，薄层层析（展开剂：$CHCl_3$：MeOH, 9 : 1）Rf值一致，混合熔点不下降。

表 1　化合物（1）、（2）的氢谱数据

Table 1　^{1}H NMR chemical shifts of compounds (1), (2)

(400 MHz, δ, CD_3OD)

H	(1)	(2)	H	(1)	(2)
H—1	5.97(br, s)	5.95(br, s)	H—1″	3.16(m)	2.32(m)
				J=7.7Hz	J=7.0Hz
				J=2.7Hz	
H—3	7.58(s)	7.47(s)	H—2″		1.20(t)
					J=7.2Hz
H—5	3.89(dd)	3.90Hz(dd)	H—3″	2.49(m)	2.28(m)
	J=13.5Hz	J=13.0Hz	Ha—4″	1.79(m)	1.94(m)
	J=5.0Hz	J=5.0Hz	Hb—4″	1.79(m)	1.64(m)
Ha—6	3.63(dd)	3.64(dd)	H—5″	5.02(br, d)	4.63Hz(br, s)
	J=13.5Hz	J=13.0Hz		J=2.7Hz	
	J=10.0Hz	J=10.0Hz	H—6″	1.22(d)	1.08(d)
Hb—6	2.62(dd)	2.50(dd)		J=7.7Hz	J=7.0Hz
	J=10.0Hz	J=10.0Hz	Ha—7″	4.68(d)	4.10(dd)
	J=5.0Hz	J=5.0Hz		J=11.0Hz	J=11.0Hz
H—8	6.07(br,q)	6.08(q)			J=9.7Hz
	J=7.0Hz	J=7.0Hz	Hb—7″	4.03(d)	3.84(dd)
H—10	1.62(dd)	1.69(dd)		J=11.0Hz	J=11.0Hz
	J=7.0Hz	J=7.0Hz			J=2.0Hz
	J=1.4Hz	J=2.0Hz			
H—1′	4.81(d)	4.74(d)			
	J=7.7Hz	J=7.0Hz			
H—2′			H—8″	2.49(m)	1.74(br, m)
H—3′	3.41(m)	3.32(m)			
H—4′			H—9″	0.95(d)	1.00(d)
H—5′				J=7.0Hz	J=7.0Hz
H—6′	4.04(d)	4.10(d)	H—10″		3.62(d)
	J=12.0Hz	J=12.0Hz			J=8.1Hz

表2　化合物（1）、（2）和（3）的碳谱数据

Table 2　^{13}C NMR chemical shifts of compounds（1），（2），（3）

（22.63 MHz，δ，CD_3OD）

C	（1）	（2）	（3）		C	（1）	（2）	（3）	
1	95.2	94.9	95.1	95.1	1″	47.8	44.6	44.6	
3	155.5	154.8	155.0	155.0	2″	91.9	52.3	51.9	
4	109.8	109.6	109.5	109.3	3″	45.0	42.5	42.3	
5	31.8	31.4	31.7	31.7	4″	37.3	36.0	36.2	
6	44.1	43.9	43.6	41.2	5″	82.2	82.6	82.3	
7	172.5	173.2	173.1	173.1	6″	13.3	20.7	20.8	
8	123.6	123.6	123.6	124.7	7″	64.8	67.6	67.2	
9	131.6	131.2	131.2	130.6	8″	30.9	42.0	39.4	
10	13.3	13.2	13.3	13.8	9″	10.8	15.9	16.3	
11	167.5	167.7	167.5	168.4	10″	180.5	67.0	69.4	
1′	100.9	100.7	100.7	100.7	OMe				52.3
2′	74.8	74.6	74.6	74.6					
3′	78.5	78.3	78.2	78.2					
4′	71.6	71.4	72.3	71.3					
5′	78.0	77.8	77.7	77.7					
6′	62.8	62.6	62.6	62.6					

（3）为淡黄色粉末，mp 149—150℃，$[\alpha]_D^{17}$—198.2（C＝0.333，MeOH），$C_{43}H_{60}O_{22}\cdot H_2O$，元素分析（%），计算值：C 54.54，H 6.39；实验值：C 54.72，H 6.55；UV λ_{max}（EtOH）（log ε）：202（4.15），237（4.32），269（sh）（3.77），322—334（sh）（3.34）nm；IR ν_{max}（KBr）：3400，3000，1710，1630 cm^{-1}；^1H NMR（C_5D_5N）：0.85（3H，d，J＝7.0 Hz，H—6″，or H—9″），1.04（3H，d，J＝6.0 Hz，H—9″ or H—6″），1.70（3H，d，J＝6.5 Hz，H—10a or 10b），1.79（3H，d，J＝10 Hz，H—10b or 10a），3.69（3H，s，$COOCH_3$），5.49（2H，s（br），H—1a，1b），6.22（2H，q（br），J＝6.5 Hz，H—8a，8b），7.80（2H，s（br）H—3a，3b）；^{13}C NMR数据见表2，以上数据与文献报道的jasmoside（3）一致[3]。

致谢　承日本京都大学药学部井上谦一郎先生惠赠jasminin标准品，本所植物分类室白佩瑜先生鉴定植物学名。

参 考 文 献

1　江苏新药学院编．《中药大辞典》．上海人民出版社，1977；上册；2352
2　中国科学院昆明植物研究所编著．《云南植物志》，第四卷．北京：科学出版社，1986：650
3　Inoue K，Tanahashi T，Inoue H. *Phytochemistry*，1985；24(6)：1299—1303
4　Kamikawa T，Inoue K，Kubota T. *Tetrahedron* 1970；26：4561—4587

SECOIRIDOIDAL GLYCOSIDES FROM THE LEAVES OF JASMINUM MESNYI

He Zhengdan，Yang Chongren

(Kunming Institute of Botany，Academia Sinica，Kunming)

Abstract A new secoiridoidal glycoside，jasmisnyioside (1) was isolated from the fresh leaves of *Jasminum mesnyi* Hance cultivated in Kunming，Yunnan with jasminin (2) and jasmoside (3). The structure of (1) was elucidated by means of ^{13}C NMR，^{1}H NMR and MS.

Key words *Jasminum mesnyi*；Secoiridoid；Jasmisnyioside；Jasminin；Jasmoside